

In Materials Development and Processing - Bulk Amorphous Materials, Undercooling and Powder Metallurgy (eds. J.V. Wood, L. Schultz and D.M. Herlach). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. Vol. 8. P. 189–194. doi: 10.1002/3527607277.ch31

3. Girin O. B. Further Evidence of Phase Formation through a Liquid State Stage in Metals Being Electrodeposited. Part 1 // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2017. Vol. 53, Issue 2. P. 137–143. doi: 10.3103/S1068375517020041

4. Girin O. B. Further Evidence of Phase Formation through a Liquid State Stage in Metals Being Electrodeposited: Part 2 // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2017. Vol. 53, Issue 3. P. 233–239. doi: 10.3103/S1068375517030048

5. Girin O. B. Further Evidence of Phase Formation through a Liquid State Stage in Metals Being Electrodeposited: Part 3 // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2017. Vol. 53, Issue 4. P. 339–344. doi: 10.3103/S1068375517040056

УДК 621.357

С.А. Кузнецов, проф., д-р хим. наук
Институт химии им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАНОМАТЕРИАЛОВ И НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Одним из рациональных путей использования дорогостоящих тугоплавких металлов является нанесение покрытий на поверхности узлов и механизмов, т.е. получение композиционных материалов. В этом случае основной материал обеспечивает, например, прочностные, электрические характеристики, а покрытия реализуют необходимые поверхностные свойства. Использование расплавленных солей позволяет получать покрытия электроосаждением, электрохимическим синтезом, прецизионным поверхностным легированием, с помощью реакции диспропорционирования и бестокового переноса [1].

Функциональные материалы. В данной работе в солевых расплавах с использованием вышеуказанных методов созданы новые материалы различного функционального назначения:

-коррозионностойкие покрытия гафния, ниобия, тантала, полученные с использованием стационарных, нестационарных и импульсных режимов электролиза;

-жаростойкий материал из сплава ниобия с гафнием на боросилицированном графите с температурой эксплуатации 1700-2000°C;

-высокотемпературные припои Cu-Hf для диффузионной пайки различных тугоплавких металлов;

-катоды мощных электронных ламп из гафния, полученные методом гальванопластики;

-многофункциональные покрытия: карбиды, бориды и силициды тугоплавких металлов;

-биомедицинский материал нитинол-покрытие тантала.

Наноматериалы. Нами впервые электрохимическим синтезом из солевого расплава NaCl-KCl-NaF-GdF₃-KBF₄ при температуре 750°C на молибденовом катоде получены нанотрубки GdB₆. Предположительно механизм образования нанотрубок гексаборида гадолиния является интеркаляционным. Гексаборид гадолиния кристаллохимически представляет каркас из октаэдров, образованных атомами бора, в пустотах которых расположены атомы металла. Пустоты между октаэдрами бора достаточно велики для того, чтобы атомы металла могли расположиться в них без сильной деформации и даже с некоторым запасом свободного расстояния. Поскольку процесс электрохимического синтеза происходит при потенциалах, при которых возможен разряд не только комплексов бора и гадолиния, но и катионов щелочных металлов, то интеркалированные в пустоты катионы щелочных металлов *in situ* образуют атомы металлов. Атомы щелочных металлов имеют бóльшие радиусы, чем их катионы, что вызывает механическое напряжение. В определённый момент, когда напряжение становится критическим, GdB₆ расщепляется с образованием нанотрубок.

Впервые электрохимическим синтезом из расплава CsCl, содержащего монооксофторидные комплексы тантала, получены наноиголки монооксида тантала (TaO) с орторомбической кристаллической решёткой [2]. Экспериментально установлена корреляция между окислительно-восстановительным состоянием расплавленной системы, температурой и областью стабильности монооксида тантала. В солевых расплавах с использованием реакций диспропорционирования получены нановолокна кремния

Новые соединения. При электролизе солевых расплавов хлоридов щелочных металлов, содержащих K₂NbF₇ и использовании

анода из NbO помимо твердых растворов кислорода в ниобии и известных электропроводных оксидов NbO и NbO₂, а также их смесей на катоде выделены и две ранее неизвестные оксидные фазы [3].

Первая фаза (NbO') – твердые растворы кислорода в монооксиде ниобия с разной степенью упорядочения вакансий в гранцентрированной решетке, перекрывающие по составу ($1 < O/Nb < 1.7$) область существования Nb₄O₅.

Область гомогенности второй фазы находится в пределах от NbO_{1.16} до NbO_{1.32}. Оксид получен в виде монокристаллов темно фиолетового цвета с алмазным блеском ($\rho_x = 7.00 \text{ г/см}^3$). Установленная кристаллическая структура отвечает составу Nb₄O₅ и относится к новому структурному типу оксидов ниобия, характеризуясь наличием сквозных каналов, параллельных оси четвертого порядка, в которых реализуется металлическая связь Nb – Nb, что отличает Nb₄O₅ от всех известных оксидов ниобия. Параметры тетрагональной элементарной ячейки: $a = 6.651 \text{ \AA}$, $c = 4.814 \text{ \AA}$, пр. гр. $P4_2/nmc$. В кристаллических структурах всех низших оксидов ниобия можно выделить общие структурные элементы – [NbO₄]. Главным же условием электрокристаллизации той или иной оксидной фазы является определенное соотношение между содержанием фторидных Nb(IV) и оксифторидных Nb(V) комплексов в расплаве.

Среди продуктов электролиза расплава K₃NbOF₆–CsF идентифицирован ранее неизвестный субоксид Nb_xO ($x < 6$) нехарактерной для соединений ниобия ромбоэдрической структуры. При электролизе в этой же системе, а также в расплаве K₃NbOF₆–RbF впервые получен электрохимическим путем субоксид тетрагональной структуры Nb₆O [3].

Наиболее интересной, на наш взгляд, особенностью электролиза расплавов с KF и RbF как растворителями для K₃NbOF₆ является катодное осаждение соединений низковалентного ниобия композитного типа «NbO»·n«MeF» (Me=K, Rb, n=1, 2). Здесь «NbO»-и «MeF» слоевые фрагменты (атомные сетки) кубических структур NbO и MeF, чередующиеся в кристаллических решетках описываемых соединений вдоль оси четвертого порядка. Как нами установлено, общая химическая формула композитов Me_{2-x}Nb₄O₃(F,O)₃F, а кристаллохимическая формула (монокристалльный рентгеноструктурный анализ с использованием автодифрактометра Syntex P1) [Nb₄O₃(O,F)₂] [MeF]_n[(Me, □)(Me,O)], где □ – вакансия.

Для ниобийсодержащих расплавов наиболее типичными катодными продуктами являются низковалентные соединения: Nb, Nb(O), NbO', Nb₄O₅, тетрагональный субоксид Nb₆O,

ромбоэдрический субоксид Nb_xO ($x < 6$), композитное соединение « NbO »· n « MeF » ($Me=K, Rb, n=1, 2$). [3].

Для танталсодержащих расплавов, наиболее характерными катодными продуктами являются оксидные бронзы с кубической, тетрагональной и гексагональной решеткой: $K_{1-x}TaO_3$, $K_{6-x}Ta_{10.8}O_{30}$ и $K_6Ta_{6.5}O_{15+x}F_{6+y}$, соответственно [3]. В то же время цезий при электросинтезе образует соединения с общей формулой $Cs^{n+}_{2+z}O_{5+y}F_{1-y}$ со структурой пирохлора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuznetsov Sergey A. Electrochemistry of refractory metals in molten salts: Application for the creation of new and functional materials // Pure and Applied Chemistry. 2009. Vol. 81. No. 8. P. 1423-1439.
2. Kuznetsov S.A. Electrochemical synthesis of nanomaterials in molten salts I. Synthesis of tantalum monoxide nanoneedles // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. P. H5145–H5149.
3. Kuznetsov S.A. Electrochemical synthesis of novel niobium and tantalum compounds in molten salts // Molten Salts Chemistry: from Lab to Applications. Boston: Elsevier Inc. 2013. P. 311–329.

М.А. Плетнев, проф., д-р хим. наук
ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, Ижевск

КООПЕРАТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ ЖЕЛЕЗА

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных анодному растворению (АР) железа, нет оснований полагать, что имеющиеся в литературе экспериментальные факты получили исчерпывающую теоретическую трактовку.

Принятый в литературе способ интерпретации данных по анодному растворению железа после первых работ А.Н. Фрумкина и сотр. [1] заключается в составлении схемы, предусматривающей адсорбцию нуклеофильных частиц N (воды, анионов фона, молекул или ионов ингибиторов) и их участие в стадиях последовательного отрыва одного электрона в каждой электрохимической стадии.



Кинетическое уравнение, с учетом того, что стадии (1) и (2) относятся к атомам металлов на «активных центрах» поверхности и